

09 8 2004

REC'D 30 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 7月30日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-203536

[ST. 10/C]:

[JP2003-203536]

出 願 人
Applicant(s):

三菱樹脂株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 9月16日





ページ: 1/E

【曹類名】

特許願

【整理番号】

P030730Y

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

CO8L 67/04

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜

工場内

【氏名】

西田 未来

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜

工場内

【氏名】

田中 一也

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜

工場内

【氏名】

高木 潤

【特許出願人】

【識別番号】

000006172

【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社

【代表者】

神尾 章

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

022644

【納付金額】

21.000円

1

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乳酸系樹脂と天然繊維から成る射出成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系樹脂(A)と、セルロース40~60%、リグニン10~30%を含む天然繊維(B)からなり、(A)、(B)を質量比(A):(B)=99:1~70:30の割合で含有する射出成形体。

【請求項2】 請求項1記載の射出成形体が、天然繊維(B)に引き抜き成形で乳酸系樹脂(A)を含浸させたものを、同軸二軸押し出し機でさらに乳酸系樹脂(A)と混練した後に、射出成形することを特徴とする射出成形体の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の成形体を形成する樹脂組成物の結晶化熱量ピーク温度(Tc)が90℃以上である射出成形体。

【請求項4】 請求項1記載の成形体の80℃における貯蔵弾性率が100 MPa以上である射出成形体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、植物由来原料を主成分とし、耐熱性に優れ、結晶化速度の速い射出成形体に関する。

[0002]

【従来の技術】

プラスチックは今や生活と産業のあらゆる分野に浸透しており、全世界の年間 生産量は約1億トンにも達している。その大半は使用後廃棄されており、これが 地球環境を乱す原因の一つとして認識されてきた。そのため、枯渇性資源の有効 活用が近年重要視され、再生可能資源の利用が重要な課題となっている。現在、 その解決策として最も注目されているが植物原料プラスチックの利用である。植 物原料プラスチックは、非枯渇資源を利用し、プラスチック製造時における枯渇 性資源の節約を図ることができるだけでなく、優れたリサイクル性を備えている



植物原料プラスチックの中でも特に、乳酸系樹脂は澱粉の発酵により得られる 乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、かつ、透明性・剛性・耐熱性等 が優れていることから、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートの代替材料 として、フィルム包装材や射出成形分野において注目されている。

[0004]

しかし乳酸系樹脂はガラス転移温度が低く、ABS樹脂やフィラー充填PP樹脂と比較して耐熱性に乏しい材料である。そのため、電気電子機器部品、自動車部品、日用品、食器容器などの射出成形体として使用することが困難であった。

[0005]

特開平9-169897や特開2002-146219には、生分解性樹脂と 天然繊維の複合体が開示されているが、かかる公報に記載の繊維を配合すること では十分な耐熱性を得られず、実用上問題を生じることがあった。

[0006]

【特許文献1】

特開平9-169897号

[0007]

【特許文献2】

特開2002-146219号

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、植物由来原料を主成分とし、耐熱性に優れ、結晶化速度の速い射出成形体を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、効果の高い本発明を完成するに至った。本出願にかかる発明は、以下に記載する発明である。

(1) 乳酸系樹脂(A)と、セルロース $40\sim60\%$ 、リグニン $10\sim30\%$ を含む天然繊維(B)からなり、(A)、(B)を質量比(A):(B)=99

3/

:1~70:30の割合で含有する射出成形体。

- (2) 前記記載の射出成形体が、天然繊維(B)に引き抜き成形で乳酸系樹脂
- (A)を含浸させたものを、同軸二軸押し出し機でさらに乳酸系樹脂(A)と混練した後に、射出成形することを特徴とする射出成形体の製造方法。
- (3) 前記記載の成形体を形成する樹脂組成物の結晶化熱量ピークの温度 (Tc) が以上である射出成形体。
- (4) 前記記載の成形体の80℃における貯蔵弾性率が100 MPa以上である射出成形体。

[0010]

すなわち、本発明は、乳酸系樹脂にセルロース40~60%、リグニン10~ 30%を含む天然繊維を配合することにより、セルロース、リグニンの結晶化促 進効果、および、結晶化促進と繊維補強の相乗効果による耐熱性の向上を同時に 実現することができる。

[0011]

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明における乳酸系樹脂とは、構造単位がL-乳酸であるポリL-乳酸、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリDL-乳酸やこれらの混合体をいい、さらには、α-ヒドロキシカルボン酸やジオール/ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

しかし、この時、乳酸系樹脂のDL構成が、L体:D体=100:0~90:1 0、もしくは、L体:D体=0:100~10:90であることが重要である。 かかる範囲外では、部品の耐熱性が得られにくく、用途が制限されることがある

[0012]

乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではLー乳酸またはDー乳酸、あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

[0013]

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合 調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはLー乳酸の2量体であるLーラクチド、Dー乳酸の2量体であるDーラクチド、さらにLー乳酸とDー乳酸からなるDLーラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

[0014]

さらに、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルポン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。 さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用できる。

[0015]

乳酸系樹脂に共重合される上記の他のヒドロキシーカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシーカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる

[0016]

乳酸系樹脂に共重合される上記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4ープタンジオール,1,4ーシクロヘキサンジメタノール等があげられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等が挙げられる。

[0017]

共重合で最も好ましいのは、ブロック共重合である。ポリ乳酸セグメントをA 、例えばジオールジカルボン酸セグメントをBとすると、典型的にABAブロッ クコポリマーとすることにより、透明性と耐衝撃性を具備したポリマーとすることができる。この場合、Bのセグメントのガラス転移温度(Tg)は、0℃以下であることが、耐衝撃性の発現上好ましい。

[0018]

共重合の代わりに、ガラス転移点Tgが0℃以下である脂肪族ポリエステル、 および/または、芳香族脂肪族ポリエステルを乳酸系樹脂に5~50質量部混合 することによって、乳酸系樹脂に耐衝撃性を付与することができる。ガラス転移 点Tgが0℃を越えると、耐衝撃性改良効果が乏しい。

[0019]

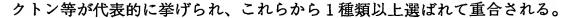
上記脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルとしては、乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル樹脂、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、および/または、芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、および/または、脂肪族芳香族ポリエステル、並びに、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

[0020]

上記肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、1,4ーシクロヘキサンジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等、および/または、芳香族ジカルボン酸であるテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮合重合して得られる。必要に応じてイソシアネート、エポキシ化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。具体的には、昭和高分子■製ビオノーレ、イレケミカル社製Enpole、三菱ガス化■製ユーペック、イーストマンケミカル社製Easter Bio、BASF社製Ecoflex F等が、挙げられる。

[0021]

上記環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーである ϵ ーカプロラクトン、 δ ーバレロラクトン、 β ーメチルー δ ーバレロラ



[0022]

本発明においては、乳酸系樹脂(A)と、天然繊維(B)を、A:B=99: 1~70:30(質量%)で混合することが重要である。ガラス転移点Tgが0 で以下である脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルを乳酸系樹脂にブレンドした場合は、これらを含めて乳酸系樹脂と見なす。乳酸系樹脂は、溶融成形時に加水分解を起こしやすいので、あらかじめ乾燥するか、真空ベント押出工程を経ることが望ましい。

[0023]

本発明に用いられる、セルロース40~60%、リグニン10~30%を含むケナフ、タケ、バガス等の天然繊維が挙げられる。かかる範囲でセルロース、リグニンを含む天然繊維を配合することで、セルロース、リグニンによる結晶化促進効果、および、結晶化による弾性率向上と繊維補強の相乗効果により優れた耐熱性を発現することができる。セルロース、リグニンがかかる範囲を下回る場合には、繊維補強による耐熱性向上効果は望めるが結晶化は促進されず、実用上十分な耐熱性を得ることができない。また、セルロースが上回る場合には押出機中で繊維が熱劣化を起こし変色や強度低下を発生したり、リグニンが上回る場合には、低分子量物の吹き出し等による外観不良が発生する。

[0024]

本発明においては、乳酸系樹脂(A)と上記天然繊維(B)をA:B=99: 1~70:30、好ましくは、A:B=95:5~80:20(質量%)の割合で混合することが重要である。上記繊維がかかる範囲を下回ると耐熱性、結晶加速度の向上効果が乏しく、一方、かかる範囲を上回る場合には、射出成形体の耐衝撃性が低下するため実用上問題を生じる。

[0025]

本発明における射出成形体は、天然繊維(B)に引き抜き成形で乳酸系樹脂(A)を含浸させたものを、同軸二軸押し出し機でさらに乳酸系樹脂(A)と混練した後に、射出成形することが好ましい。二軸押出機にて直接乳酸系樹脂(A)、および、天然繊維(B)を混練することもできるが、引き抜き成形にて天然繊

維(B)に乳酸系樹脂(A)を含浸させることで、繊維の嵩密度が高いことに起因するフィード不良が緩和され、二軸押出機での混練時における天然繊維(B)の分散性がさらに向上し、耐熱性、結晶化速度の向上効果を最大限に発揮することができる。

[0026]

結晶化温度(Tc)は、示差熱走査熱量測定により、試料を200℃、2分間 保持した後、10℃/minで40℃まで降温させたときの、降温過程における結晶化ピーク温度をいう。本発明における射出成形体のTcは90℃以上あることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。結晶化温度がかかる範囲内にある場合、結晶化が速く、射出成形時に型内、および、成形後の結晶化を短時間で行うことが出来、効率的に射出成形体の成形が可能となる。

[0027]

本発明における射出成形体の80℃における貯蔵弾性率(E ')は100MP a以上であることが好ましく、200MP a以上であることがより好ましい。乳酸系樹脂(A)、セルロース40~60%、リグニン10~30%を含む天然繊維(B)を適量配合することで、射出成形体のE'をかかる範囲に向上することが出来、耐熱性を必要とする用途に使用することが可能となる。

[0028]

また、本発明における射出成形体の耐久性を向上させるために乳酸系樹脂(A)と、天然繊維(B)の合計100質量部に0.1~5.0質量部の加水分解防止剤(C)を配合することができる。

[0029]

加水分解防止剤としては、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、酸無水物、オキサゾリン化合物、メラミン化合物等が挙げられるが、最も好適に用いられるのは、下記構造式を有するカルボジイミド化合物である。

- (N = C = N - R -) n -

(上記式において、nは1以上の整数を示す。Rはその他の有機系結合単位を示す。これらのカルボジイミド化合物は、Rの部分が、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい)。



[0030]

具体的には、例えば、ビス(ジプロピルフェニル)カルボジイミド、ポリ(4,4'ージフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(pーフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ガーフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等、および、これらの単量体があげられる。該カルボジイミド化合物は、単独、または、2種以上組み合わせて用いられる。カルボジイミド化合物の具体例としては、ラインケミー社製「スタバクゾール」、日清紡社製「カルボジライト」等が挙げられる。

[0031]

上記添加量を下回る場合には、耐久性が低下し、同時に非生分解性が損なわれる。かかる範囲を上回る場合には、カルボジイミド化合物のブリードアウトによる成形体の外観不良や、可塑化による機械物性の低下が起こる。

[0032]

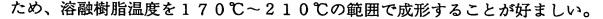
また、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、核剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤などの添加剤を処方することができる。

[0033]

射出成形を行う場合においては、熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法、射出圧縮成形法等の射出成形法を採用することができる。その他目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。

[0034]

射出成形装置は一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と 、これらに用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置及び原料乾燥 装置等から構成される。成形条件は射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避ける



[0035]

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル(型閉〜射出〜保圧〜冷却〜型開〜取出)の冷却時間を短くする点から金型温度はできるだけ低温とする事が好ましい。一般的には15 \mathbb{C} $\mathbb{$

[0036]

また、成形品にさらなる耐熱性を付与するために、成形時の金型内、または/および、金型から取り出した後に結晶化処理を行うことが有効である。金型内で結晶化させる場合、加熱した金型内に溶融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持する。金型温度としては、80 \mathbb{C} \sim 130 \mathbb{C} 、好ましくは90 \mathbb{C} \sim 120 \mathbb{C} 、冷却時間としては、1 \sim 300 \mathbb{D} 、好ましくは5 \sim 30 \mathbb{D} である。かかる温度、冷却時間にて金型内で結晶化処理を行うことで、射出成形体の耐熱性をさらに向上することができる。

[0037]

また、金型から成形体を取り出した後に結晶化させる場合、熱処理温度は、60~130℃の範囲が好ましく、70~90℃の範囲がより好ましい。熱処理温度が60℃より低い場合、成形行程において結晶化が進行せず、130℃より高い場合は、成形体の冷却時において変形や収縮を生じる。加熱時間は組成、および熱処理温度によって適宜決められるが、例えば、70℃の場合は15分~5時間熱処理を行う。また、130℃の場合は10秒~30分熱処理を行う。結晶化の方法としては、事前に温度の上げられた金型で成形し、金型内で結晶化させる方法や、成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる方法、あるいは、成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで結晶化させる方法があげられる。この時、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

[0038]

このように、本発明における射出成形体は、優れた耐熱性、結晶化速度を備えており、耐熱性が必要とされる電気電子機器部品、自動車部品、日用品、食品容器、その他の一般的な射出成形品として使用することができる。

[0039]

【実施例】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。 なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

[0040]

(1)荷重たわみ温度(耐熱性)

JISK-7191に基づいてL120 $mm \times W11mm \times t3mm$ の試験片を作成し、東洋精器社製S-3Mを用いて荷重たわみ温度(HDT)の測定を行った。測定は、フラットワイズ方向、試験片に加える曲げ応力45.1N/c ■の条件で行った。

[0041]

(2)曲げ強さ、曲げ弾性率(剛性)

JISK-7171に基づいてL80mm×W10mm×t4mmの試験片を作成し、インテスコ社製精密万能材料試験機MODEL2010を用いて曲げ弾性率の測定を行った。

[0042]

(3)結晶化温度

成形体を約10 mgの鱗片状に削り出し、パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7121に基づいて降温測定を行った。成形体を200 $\mathbb C$ 、2 分で融解させ、その後10 $\mathbb C$ /m inで降温させて測定した。この降温過程で結晶化ピークが出現した温度を結晶化温度として評価した。

[0043]

(実施例1)

L体: D体=99:1であるカーギル・ダウ社製乳酸系樹脂: Nature Works4032D (重量平均分子量20万) (A) を引き抜き成形用クロスヘッドダイを連結したシリコープラ工業社製、30mm ø 単軸押出機にフィードす

る一方で、オージー株式会社製ケナフ繊維(セルロース:53%、リグニン:18%、平均直径17mm) (B) をクロスヘッドダイのホールに通して、樹脂温 180℃でケナフ繊維に樹脂被覆・含浸を行い、水槽で冷却した後、ペレカッターを通してペレットとした。得られたペレット原料の平均直径は、1.5mm、平均長さは3mmであった。また、ペレット中のNatureWorks4032D (A) に対するケナフ繊維(B) の割合は、(A): (B) = 70:30 (重量%)で会った。次に、この得られたペレットを原料として用い、NatureWorks4032Dを、(A): (B) = 95:5 (質量%)となるように調合し、三菱重工製25mm∮小型同方向二軸押出機を用いて、180℃でコンパウンドし、再びペレット形状にした。

得られたペレットを東芝機械製射出成形機 IS50E (スクリュー径25■) を用い、L100■×W100■×3■、4■の板材を射出成形した。主な成形条件は以下の通り。

[0044]

- 1) 温度条件:シリンダー温度(195℃) 金型温度(20℃)
- 2)射出条件:射出圧力(115MPa) 保持圧力(55MPa)
- 3) 計量条件:スクリュー回転数 (65 r p m) 背圧 (15 M P a)

[0045]

次に、射出成形体をベーキング試験装置(大栄科学精器製作所製DKS-5S)内に静置して、70 $\mathbb C$ \mathbb

[0046]

(実施例2)

実施例1と同様の方法で、NatureWorks4032D:ケナフ繊維=90:10(重量%)となるように調合し、実施例1と同様の方法で、板材の作製、および、評価を行った。結果を表1に示す。

[0047]

(実施例3)

実施例1と同様の方法で、NatureWorks4032D:ケナフ繊維=80:20(重量%)となるように調合し、実施例1と同様の方法で、板材の作製、および、評価を行った。結果を表1に示す。

[0048]

(実施例4)

天然繊維としてオージー株式会社製タケ繊維(セルロース:53%、リグニン:27%、平均直径10mm)を用いて、NatureWorks4032D:タケ繊維=90:10(重量%)となるように調合し、実施例1と同様の方法で板材の作製、および、評価を行った。結果を表1に示す。

[0049]

(比較例1)

NatureWorks4032Dを、実施例1と同様の方法で板材の作製、および、評価を行った。結果を表1に示す。

[0050]

(比較例2)

天然繊維の代わりに日本板硝子製ガラス繊維(平均厚み 5 mm、平均長さ 2 mm)を用いて、NatureWorks 4032D:ガラス繊維=90:10(重量%)となるように調合し、実施例1と同様の方法で、板材の作製、および、評価を行った。結果を表1に示す。

[0051]

(比較例3)

天然繊維として帝国繊維製亜麻繊維(セルロース:80%、リグニン1%、平均直径20mm)を用いて、NatureWorks4032D:亜麻繊維=90:10(重量%)となるように調合し、実施例1と同様の方法で、板材の作製、および、評価を行った。板材はセルロースの熱分解に起因する黄変が観察された。その他の結果を表1に示す。

[0052]

【表1】

★表1

		実施 例1	実施 例2	実施例3	実施 例4	比較 例1	比較 例2	比較 例3
配合量	乳酸系樹脂	95	90	80	90	100	90	90
	ケナフ	5	10	20		0		
	タケ				10			
	ガラス繊維						10	
	亜麻							10
荷重たわみ温度(℃)		139	142	151	140	117	125	132
80℃における曲げ弾性 率(MPa)		850	900	1200	860	500	550	650
結晶化ピーク温度(℃)		114	112	109	110	96	94	94
総合評価		0	0	0	0	×	×	×

[0053]

【発明の効果】

本発明は、乳酸系樹脂にセルロース $40\sim60\%$ 、リグニン $10\sim30\%$ を含む天然繊維を配合することにより、セルロース、リグニンの結晶化促進効果、および、結晶化促進と繊維補強の相乗効果による耐熱性の向上を同時に実現することができる。

【曹類名】 要約曹

【要約】

【課題】 本発明は、植物由来原料を主成分とし、耐熱性に優れ、結晶化速度の 速い射出成形体を提供する。

【解決手段】 乳酸系樹脂(A)と、セルロース40~60%、リグニン10~30%を含む天然繊維(B)からなり、(A)、(B)を質量比(A):(B)=99:1~70:30の割合で含有する射出成形体。

【選択図】 なし

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-203536

受付番号 50301259812

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成15年 7月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月30日

特願2003-203536

出願人履歴情報

識別番号

[000006172]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

1990年 8月 6日 新規登録

所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱樹脂株式会社